



TITLE:

含歪み π 共役化合物の合成とその物性評価

AUTHOR(S):

茅原, 栄一

CITATION:

茅原, 栄一. 含歪み π 共役化合物の合成とその物性評価. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 13-14

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/173998>

RIGHT:

含歪み π 共役化合物の合成とその物性評価Synthesis of Strained π -Conjugated Molecules and Evaluation of their Physical Properties

京都大学化学研究所 材料機能化学研究系高分子制御合成研究領域 茅原栄一

背景と目的

含歪み環状 π 共役系化合物は、歪んだ π 共役系と環状構造に由来する新しい物性や機能の発現が期待できることから、基礎科学のみならず材料科学、超分子化学などの分野から広く研究が展開されている。¹⁾ しかし、歪んだ π 共役系を構築する合成的な難しさから、新しい含歪み環状 π 共役系化合物の合成は極めて限られている。一方、含歪み環状 π 共役系化合物の一つであるシクロパラフェニレン (CPP) の化学合成が、我々を含めた 3 つの研究グループによって近年報告され多大な興味が寄せられている。^{2,3,4)} 我々の合成法の特徴は、環状の白金四核錯体を CPP の前駆体とする点である。⁴⁾ この経路は、配位結合を用いた超分子金属錯体の高次組織化プロセスの原理にヒントを得て、⁵⁾ 含歪み π 共役系化合物の合成へと展開した初めての例である。また、この経路は、他グループの段階的な合成経路に比べ、分子設計の自由度や官能基共存性が高いなど多くの合成的優位性を持つ。本研究では、この経路を発展させることで、新しい含歪み環状 π 共役系化合物の合成について検討した。

結果⁶⁾

本研究では、藤田らの配位結合を用いた超分子金属錯体の合成における分子設計を参考に、^{5b)} 白金多核錯体を前駆体とした三次元的な空間を有する CPP 類縁体 **1** の合成を検討した (図 1)。有機スズ化合物 **2a** を 3 当量の $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ ($\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) と 1,2-ジクロロメタン中で加熱することで白金錯体 **2b** を 82% の収率で得た (図 1)。これを 1 当量の **2a** と反応させたところ、白金錯体 **3c** が 81% の収率で得られた。これに 1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) を作用させ配位子交換反応を行った後、白金の還元的脱離を行った。種々検討を行った結果、 XeF_2 を添加することで望みの炭素-炭素結合形成反応が進行し、全収率 12% で **1** を合成することに成功した。**1** の NMR スペクトルは

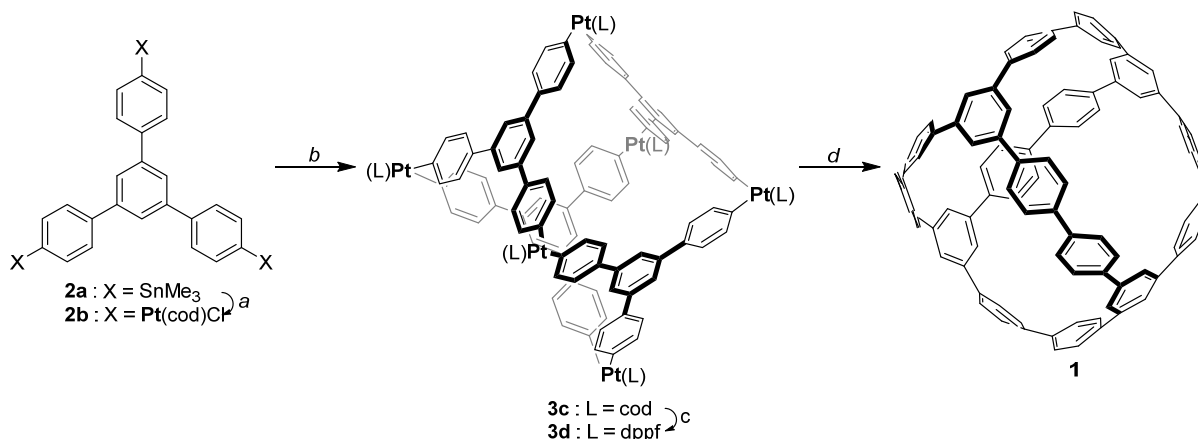


図 1. かご状三次元 π 共役系化合物の合成。 Reaction conditions and reagents: a) $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (3.0 equiv), 1,2-Dichloroethane, 50 °C/20 h, 82%. b) **2a** (1.0 equiv), 1,2-Dichloroethane, 50 °C/30 h, 81%. c) dppf (6.0 equiv), CH_2Cl_2 , rt/19 h, 86%. d) XeF_2 (6.0 equiv), toluene, 90 °C/20 h, 12% (4steps from **2a**).

対称性の高いスペクトルであったことから、NMR のタイムスケールでは単一の構造であることが分かった。

さらに、**1**の配座異性体について理論的側面の知見を得るために、DFT計算により構造探索および配座解析を行った。その結果、基底状態において6つの異性体、すなわち、 D_2 、 S_4 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 T 対称性を有する異性体が見つかった(図2)。それらの安定性を比較すると、 D_2 、 S_4 異性体が他の異性体に比べ15-25 kJ/mol安定であることが分かった。

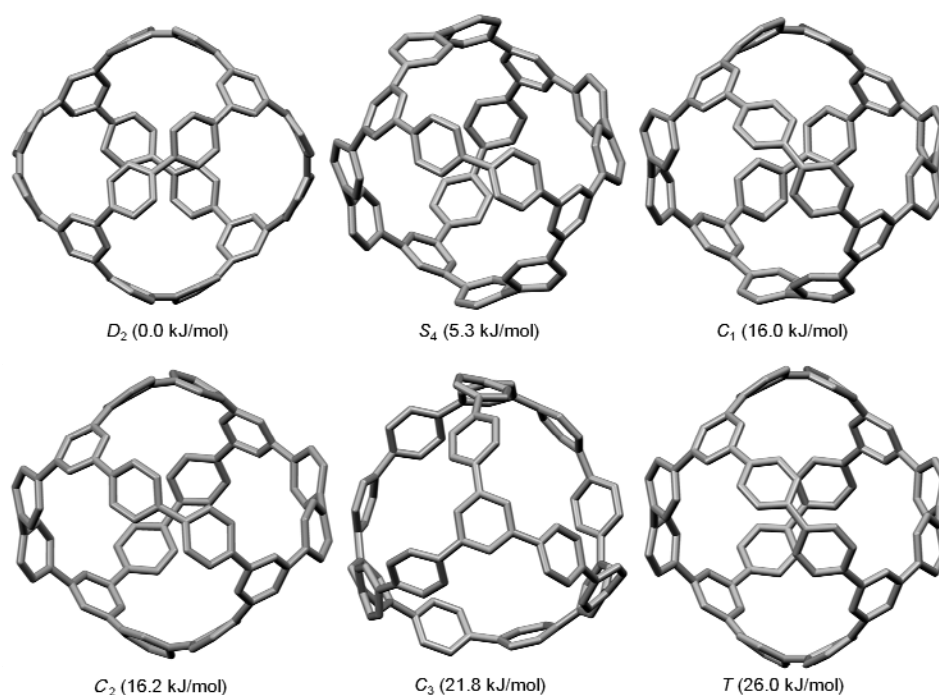


図 2. DFT 計算により求めた **1** の最適化構造 (計算レベル : B3LYP/6-31G*)

結言

本研究では、環状白金多核錯体を前駆体として、三次元構造を有する π 共役系化合物の合成に成功した。本研究で得られた知見と、超分子金属錯体合成の成果を利用することで、さらに複雑な骨格を持つ環状 π 共役化合物の合成が行えるものと考えている。

References:

- 1) Review: a) Tahara, K.; Tobe, Y. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 483. b) Sisto, T. J.; Jasti, R. *Synlett* **2012**, *23*, 483.
- 2) Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.
- 3) Takaba, H.; Omachi, H.; Yamamoto, Y.; Bouffard, J.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112.
- 4) a) Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 757. b) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354. c) Kayahara, E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3284.
- 5) a) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645. b) Fujita, M.; Oguro, D.; Miyazawa, M.; Oka, H.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *Nature* **1995**, *378*, 469.
- 6) Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Takaya, H.; Suzuki, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yasuda, N.; Yamago, S. *Submitted*.